

# 共价有机框架材料在光催化 $\text{CO}_2$ 还原中的应用

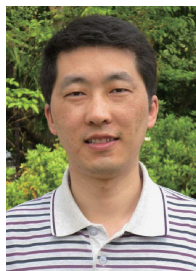
刘雨菲 张 蜜 路 猛\* 兰亚乾\*

(华南师范大学化学学院 广州 510006)

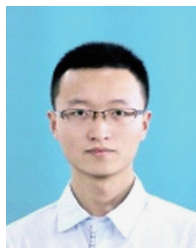
**摘 要** 全球范围内化石燃料的大量消耗导致了能源危机,同时其所排放的  $\text{CO}_2$  等温室气体使环境问题日渐突出。将  $\text{CO}_2$  等废气进一步转化为高附加值燃料是解决能源与环境问题的理想方案。利用取之不尽的太阳能作为能源实现光催化  $\text{CO}_2$  还原为能源化合物被认为是有效解决此问题的最佳途径之一。共价有机框架材料(COFs)是一类新型晶态多孔有机聚合物材料,具有结构稳定性、可设计性和结构多样化的特征,因此在光催化  $\text{CO}_2$  还原领域表现出了巨大潜力。本文概述了近年来 COFs 在光催化  $\text{CO}_2$  还原领域中的催化应用研究进展,包括引入不同金属离子提供活性位点、增加光敏性官能团提高其对可见光利用率等方法。最后对以 COFs 材料为光催化  $\text{CO}_2$  还原催化剂的研究进行了总结和展望,我们认为更进一步的新材料合成、修饰与催化机理研究仍是前景广阔的研究领域。

**关键词** 共价有机框架材料 光催化  $\text{CO}_2$  还原 人工光合成

**中图分类号:** O643. 36; O644. 1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2023)03-0349-11



**兰亚乾** 华南师范大学二级教授、博士生导师,教育部工程研究中心主任,英国皇家化学学会会士。2009 年获得东北师范大学物理化学博士学位,2010–2012 年日本学术振兴会(JSPS)博士后,日本产业技术综合研究所(AIST)关西中心外国人特别研究员。独立工作后获国家杰出青年基金、第四批国家“万人计划”科技创新领军人才、科技部中青年科技创新领军人才、教育部青年长江学者奖励计划、国家优秀青年科学基金、江苏省“双创团队”领军人才、江苏省杰出青年基金等人才称号。主要从事 COF、MOF、团簇等晶态材料在能源领域的应用探索。近五年来以通讯作者在 *Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*PNAS*、*Adv. Mater.*、*Matter*、*Chem. Natl. Sci. Rev.*、*JACS Au* 等期刊上发表通讯作者论文 180 余篇。论文被他引 20000 多次,ESI 高引论文 25 篇,个人 H-index 74,连续入选科睿唯安“高被引科学家”(化学)和爱思唯尔“高被引学者”(化学)。



**路猛** 华南师范大学特聘副研究员。2021 年获得南京师范大学化学博士学位,2021–至今在华南师范大学化学学院团簇中心工作。工作后获国家自然科学基金青年科学基金项目、中国博士后科学基金面上资助、华南师范大学青年教师科研培育基金项目、博士后创新人才支持计划“博新计划”等科研项目。主要从事 COFs 及其复合材料在能源领域的应用探索。近五年来在 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Nat. Commun.*、*Adv. Mater.*、*ACS Central Science*、*Applied Catalysis B: Environmental*、*Science Bulletin* 等期刊上发表论文 20 余篇。论文被引 1500 多次,ESI 高引论文 2 篇,个人 H-index 12。

收稿: 2022 年 10 月 2 日,收修改稿: 2022 年 10 月 28 日,网络出版: 2023 年 2 月 20 日

国家自然科学基金项目(No. 21871141, 21871142, 22071109, 21901122, 22105080, 22201083),中国博士后科学基金面上项目(No. 2020M682747, 2021M701270)和广东省基础与应用基础研究基金面上项目(No. 2023A1515010779, 2023A1515010928)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21871141, 21871142, 22071109, 21901122, 22105080, 22201083), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2020M682747, 2021M701270), and the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(No. 2023A1515010779, 2023A1515010928).

\* Corresponding author e-mail: menglu@m.scnu.edu.cn (Meng Lu); yqlan@m.scnu.edu.cn (Ya-Qian Lan)

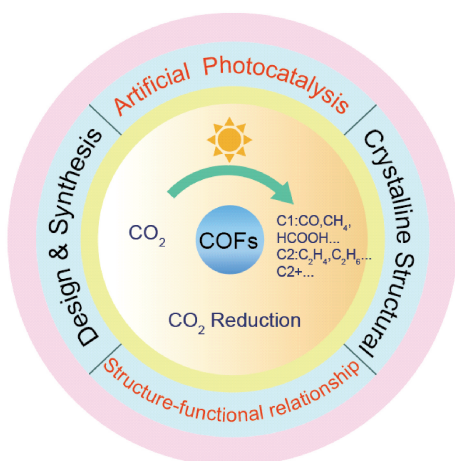
# Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction

Yvfei Liu, Mi Zhang, Meng Lu\*, Yaqian Lan\*

(School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

**Abstract** With the massive global consumption of fossil fuels, the energy crisis is getting worse and the emission of greenhouse gases such as CO<sub>2</sub> has made the environmental problems become increasingly prominent. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to energy compounds is considered to be one of the best ways to effectively solve this problem. Covalent organic frameworks (COFs) are a new type of crystalline porous organic polymer materials with high stability and pre-design ability, which makes COFs own great potential ability in the field of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. This paper summarizes the research progress of COFs in the field of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, including the introduction of different metal ions to provide the active site and increasing the photosensitive functional groups to improve their utilization of visible light. Since the research of COFs as photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction catalyst is still an initial field, further exploration of synthesis, modification, and mechanism of COFs for CO<sub>2</sub> reduction is still promising research work.

**Key words** covalent organic frameworks; photocatalysis; CO<sub>2</sub> reduction; artificial photosynthesis



## Contents

- 1 Introduction
- 2 Covalent organic frameworks
  - 2.1 Basic information of COFs
  - 2.2 Application of COFs in photocatalysis
- 3 Basic principles of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction
- 4 COFs for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction
- 5 Conclusion and outlook

## 1 引言

共价有机框架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 作为一类新型晶态多孔有机聚合物材料, 同时具有周期性的永久孔隙率、可调微观结构、高度共轭结构和高稳定性的特征。自身出色的特性赋予了

COFs 材料比经典光催化剂如 TiO<sub>2</sub>、硫化镉 (CdS)、石墨化氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 和金属有机框架材料 (MOFs) 等具有更出色的光催化性能, 并令其成为光催化还原反应催化剂的优良载体。不仅如此, 相比于无机纳米材料、石墨 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 MOFs 材料等, COFs 作为 CO<sub>2</sub> 还原的光催化剂表现出如下优点: (1) COFs 通常具有较大的比表面积和丰富的杂原子 (N, O, S 等), 相比于传统无机半导体材料其对 CO<sub>2</sub> 具有更高的吸附能力和选择性; (2) COFs 材料框架结构以共价键相连接, 因此具有更强的热稳定性和化学稳定性, 这使得 COFs 在光催化领域具有优异的潜能; (3) COFs 具有规则的晶体结构和规律的分子排列, 降低了反应过程中的电子复合现象, 提高了电子转移效率; (4) COFs 结构易于设计、修改和调节, 因此可合成具有符合预期电子结构的 COFs, 从而实现或检验研究者的设想; (5) 二维 COFs 具有大量共轭  $\pi$  电子, 赋予了 COFs 良好的光吸收性和导电性<sup>[1]</sup>。

近年来的研究表明, COFs 在光催化领域已表现出巨大的应用潜能, 其中, COFs 在光催化 CO<sub>2</sub> 还原中的应用具有相当广阔的前景。本文将主要介绍近年来新型 COFs 用于光催化 CO<sub>2</sub> 还原的研究进展, 通过系统深入地分析各工作的设计理念与功能的关系及其借鉴意义, 以期推动本领域进一步发展。

## 2 共价有机框架材料

### 2.1 共价有机框架材料简介

COFs 是一类由有机构筑单元通过共价键相互连接、延伸而形成的晶态多孔有机聚合物材料。通常,共价键连接有机分子形成固体时常得到无序的、无定形结构,因此,在设计合成具有晶态结构的 COFs 材料时,往往需以实验探索方式找到其动力学与热力学的平衡点<sup>[2]</sup>。目前研究得到的常见 COFs 材料合成方法有如下:溶剂热法、离子热法、微波法、声化学法、机械化学法和光辅助法等。其中溶剂热法是最为简便而最常见的 COFs 合成方法。

出于构成 COFs 材料的有机分子自身几何结构的多样性,丰富的构筑基元和内部的功能共价键类型,COFs 表现出极强的晶体结构的可设计性。给予其适宜的条件,研究者的理论结构设计如 COFs 的组成、孔径大小和孔隙率可准确实现。与此同时,所合成的 COFs 晶体结构可用粉末 X 射线衍射 (PXRD)、<sup>13</sup>C 固态核磁 (<sup>13</sup>C SSNMR)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等技术结合理论模拟而精确表征,这无疑方向性的指导了 COFs 的理论结构设计。迄今为止,文献报道了大量的各类组成结构的 COFs,涵盖了 0D、1D、2D 和 3D 结构<sup>[3,4]</sup>。其中,以 2D 和 3D 结构的设计合成最为常见,应用也最为广泛。2003 年,Yaghi 及 O’Keeffe 课题组提出了网状化学结构 (Reticular Chemistry Structure, RCS) 理论。在此理论中,根据有机单体分子的几何结构与对称性,单体可以分为 C1、C2、C3、C4、C6 和 Td 型等,而 Td 几何结构常被用于设计 3D COF。一些常见的拓扑结构组成如图 1 所示<sup>[5]</sup>。网状合成不同于有机合成与超分子组装,在 COFs 的设计上发挥了不可忽视的作用。经不断探索,目前科研人员已能运用成熟的有机化学方法合成多种多样具有特殊功能的结构基元<sup>[6,7]</sup>,并结合拓扑学理论将其通过共价键连接并有序组装为晶态 COFs,进一步实现 COFs 材料的实际应用<sup>[8]</sup>。

### 2.2 共价有机框架材料在光催化中的应用

在 COFs 的应用方面,COFs 材料的如下特性决定了其在光催化领域具有巨大潜力:(1)COFs 往往具有较大的比表面积,为其负载大量催化活性位点提供了巨大的可能性,不仅如此,其所拥有的巨大的表面积使活性位点与反应物分子接触更为充分,这使其具有高效催化的潜能;(2)2D COFs 的厚度可缩减至纳米级甚至亚纳米级,大大减小了光生载流

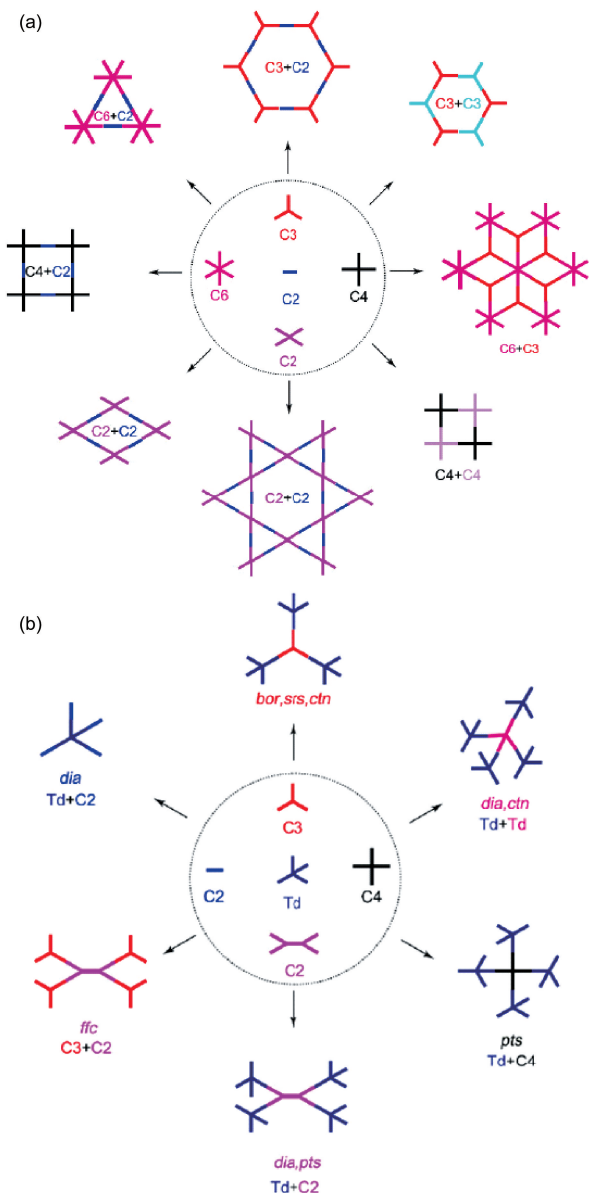


图 1 (a) 典型的 2D COFs 材料的拓扑结构示意图;(b) 典型的 3D COFs 材料的拓扑结构示意图<sup>[5]</sup>

Fig. 1 (a) Schematic of topology of typical 2D COFs material; (b) Schematic of topology of typical 3D COFs material

子的迁移距离,提高了迁移的速率,减弱了固有的电子-空穴对的重组现象。此外,不局限于 2D COFs,其余结构的 COFs 亦可为光生载流子提供一个良好的平台<sup>[9]</sup>;(3)以共价键连接而成的框架结构具有更高的化学稳定性;(4)极强的结构可预设计性赋予了 COFs 在多种催化领域(如光催化 CO<sub>2</sub> 还原、制氢<sup>[10]</sup>等)多样化应用的机会。目前,COFs 已被成功运用于小分子吸附与分离<sup>[11,12]</sup>、传感、光电催化<sup>[13,14]</sup>、储能、光电器件<sup>[15]</sup>和生物医药<sup>[16,17]</sup>等领



域, COFs 材料与其他材料的结合的复合材料而表现出的优良性能也吸引了广泛研究与关注<sup>[18]</sup>。

### 3 光催化 CO<sub>2</sub> 还原基本原理

为应对化石燃料燃烧所引发的日益加剧的环境问题与能源危机, 人工光合作用已成为解决上述问题的最有前途的方法之一。以取之不尽的太阳能作为驱动力, 将 CO<sub>2</sub> 还原为高附加值化学燃料 (CO, HCOOH, HCHO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> 等) 是最有吸引力的方法。探索合适的光催化剂对于有效实施该催化过程至关重要。

通常, 光催化过程包括光捕获、电子-空穴分离和氧化还原反应三个步骤 (图 2)。更进一步, 光催化 CO<sub>2</sub> 还原反应则包括了以下三个过程: 第一阶段, 具有合适带隙宽度的光催化剂在吸收一定能量的光子后 (即当  $h\nu > E_g$ ), 基态电子吸收能量转变为激发态, 即从 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低占据分子轨道) 跃迁到 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, 最高占据分子轨道), 同时电子的跃迁导致了具有一定能量的电子-空穴对 ( $e^-$ - $h^+$ ) 的形成; 第二阶段, 光生电子-空穴彼此分离, 分别转移到催化剂表面活性位点进行下一步的还原与氧化反应; 第三阶段, 电子-质子注入活性位点吸附的底物 CO<sub>2</sub> 分子, 从而催化 CO<sub>2</sub> 分子在催化剂表面发生还原反应<sup>[19]</sup>。

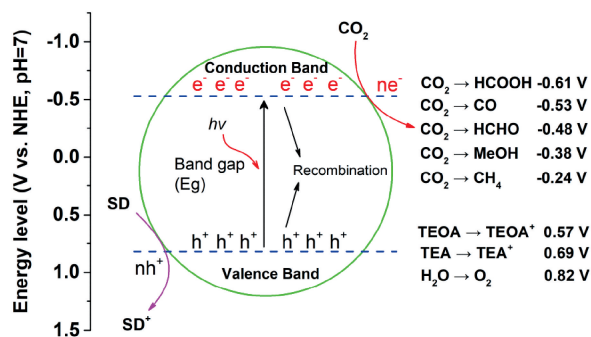


图 2 基于半导体能带理论的 CO<sub>2</sub> 光还原机理示意图<sup>[5]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the CO<sub>2</sub> photoreduction mechanism based on the semiconductor band theory<sup>[5]</sup>

基于光催化 CO<sub>2</sub> 的还原机理, 一般认为高效光还原 CO<sub>2</sub> 的光催化剂需要具备几个特征: (1) 合适的能带结合强光吸收能力, 以实现对太阳能的高效利用; (2) 对 CO<sub>2</sub> 具有较强的化学吸附能力; (3) 足够的可迅速分离的光生电子-空穴对, 确保在该催化剂的作用下反应的持续性与高效性; (4) 具有副反应活性位点的可去除性, 可通过合理设计以抑制副

反应从而实现高的选择性。

结合以上讨论, 可知 COFs 材料的结构特性使其具有成为优良光催化剂的潜质, 其合理设计的结构能够实现同时满足具有合适的能带和充足的活性位点, 从而高效完成光催化 CO<sub>2</sub> 还原反应。

### 4 COFs 用于光催化 CO<sub>2</sub> 还原

上述可知, COFs 的许多特性都使其拥有匹配光催化 CO<sub>2</sub> 还原要求的能力与潜力。因此 COFs 在光催化领域中的应用研究得到了快速发展<sup>[20]</sup>。本文将以时间为序, 介绍近几年 COFs 在光催化 CO<sub>2</sub> 还原领域的研究进展。

在 COFs 用于光催化 CO<sub>2</sub> 还原领域的研究中, 首先需要解决的是如何克服该纯有机材料催化活性位点不足的问题。在此, 我们可以利用 COFs 的固有结构特征所具有的优势, 进一步设计合成具有高效活性位点的 COFs, 这类研究也是挑战性与吸引力并存的课题。2018 年, Huang 课题组<sup>[21]</sup>通过将具有光活性的 2D 三嗪基共轭 COF 作为基础框架, 并通过后修饰法引入三甲基氯 (联吡啶) 铼配合物 (Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl), 以此作为 CO<sub>2</sub> 还原催化活性位点, 从而得到一种可用于 CO<sub>2</sub> 光还原的异相 COFs 光催化剂 (以下表示为 Re-COF, 图 3)。测试结果表明, 以 TEOA 为牺牲剂, 在 Xe 灯 (截止波长 = 420 nm) 照射下 Re-COF 可以有效还原 CO<sub>2</sub> 为 CO (15 mmol/g) 并且具有高选择性 (98%) 和持久性 (>20 h), 活性优于均相 Re 催化剂。更重要的是, 此工作结合原位测试与时间分辨吸收光谱揭示了 CO<sub>2</sub> 还原的关键中间物种。

此外, 通过瞬态电子吸收光谱/X-射线吸收光谱分析, 此工作证明在 COFs 结构中发生了通过能量转移 (ET) 过程的从激发态 COF 到 Re 组分的快速分子间电荷转移 (ICT)。这项工作不仅证明了 COFs 作为太阳能转换的新一代光催化剂的潜力, 并且为光驱动二氧化碳还原的机理起源提供了前所未有的见解。

上述研究表明通过金属修饰 COFs 材料以增加其活性位点是设计 COFs 高效光催化 CO<sub>2</sub> 还原催化剂的一种有效途径。在此基础上, 2019 年, Lan 课题组<sup>[22]</sup>报道了一系列可用于非均相光催化 CO<sub>2</sub> 还原反应的过渡金属修饰的 COFs。通过将不同种类的开放金属活性位点配位负载到 COFs 结构框架上, 得到一系列 DQTP COF-M (M = Co/Ni/Zn) 催化剂, 并发现不同金属中心对 CO<sub>2</sub> 还原产物 (CO 或甲酸)



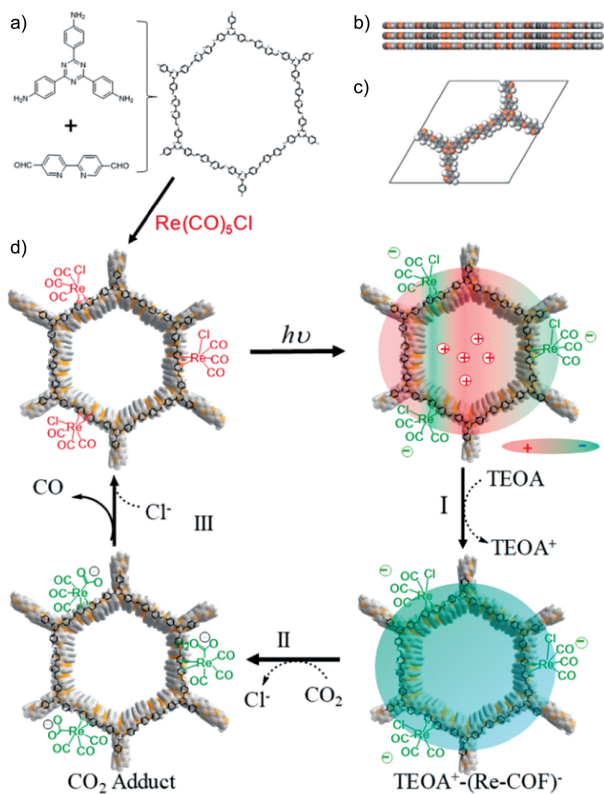


图 3 (a) COF 和 Re-COF 的合成; (b) 晶体侧视图; (c) AA 重叠堆积的 COF 单元; (d) CO<sub>2</sub> 还原机理<sup>[21]</sup>

Fig. 3 (a) synthesis of COF and Re-COF; (b) side view of crystal; (c) AA overlapping stacked COF units; (d) CO<sub>2</sub> reduction mechanism<sup>[21]</sup>

的催化活性和选择性有很大的影响(图 4)。其中, DQTP COF-Co 具有较高的 CO 产量, 为  $1.02 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而 DQTPCOF-Zn 对甲酸的生成具有较高的选择性(比 CO 高 90%)。这项工作强调了利用稳定的 COFs 作为基底从而锚定富金属活性位点

进行非均相 CO<sub>2</sub> 还原的巨大潜力。

COFs 的实际应用中不仅受限于催化能力的高低, 其在大规模合成上的困难也是亟待解决的问题。针对此缺陷, 2019 年, Jiang 课题组<sup>[9]</sup>提出了一种可拓展的通用的自下而上方法, 实现了大规模 (>100 mg)、高产率 (>55%) 合成超薄 (< 2.1 nm) 的亚胺基 COF nanosheets (NSs, 纳米片) (包括 COF-366NSs、COF-367NSs、COF-367-CoNSs、TAPB-PDA COFNSs 和 TAPB-BPDA COFNSs) (图 5)。其中, 超薄的 COF-367-Co NSs 是促进 CO<sub>2</sub>-CO 转换的高效异相光催化剂, 其 CO 产生速率高达  $10162 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 并且在水溶液中可见光照射下达到 78% 的选择性。该材料可与迄今为止报道的最先进的可见光驱动的非均相催化剂相媲美。

随着 COFs 光催化 CO<sub>2</sub> 还原领域研究的不断深入, 经进一步发展的多种通过增加 COFs 材料活性位点以获得高效催化性能的 COFs 材料被报道。如 2019 年, Wu 课题组<sup>[23]</sup>提出了一种共价三嗪基框架 (CTF) 基光催化剂。CTF 中的富氮三嗪基团有助于 CO<sub>2</sub> 的吸附, 同时其周期性孔隙结构有利于 CO<sub>2</sub> 和电子媒介的调节。此工作中, 作者发现将钴固定在 CTF 上可显著提高其光催化活性, 可达到原始 CTF 活性的 44 倍, 得到的 Co/CTF 的最大 CO 生产速率可达  $50 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果表明, CTF 不仅作为活性 Co 物种的载体, 而且还连接光敏剂与钴催化位点, 从而可以有效地转移光激发电子。

2019 年, Zou 课题组<sup>[24]</sup>设计了一种负载单 Ni 位点 (Ni-TpBpy) 的 COFs 材料。在可见光照射下, 该 COFs 可以在活化 CO<sub>2</sub> 分子同时使电子从光敏剂

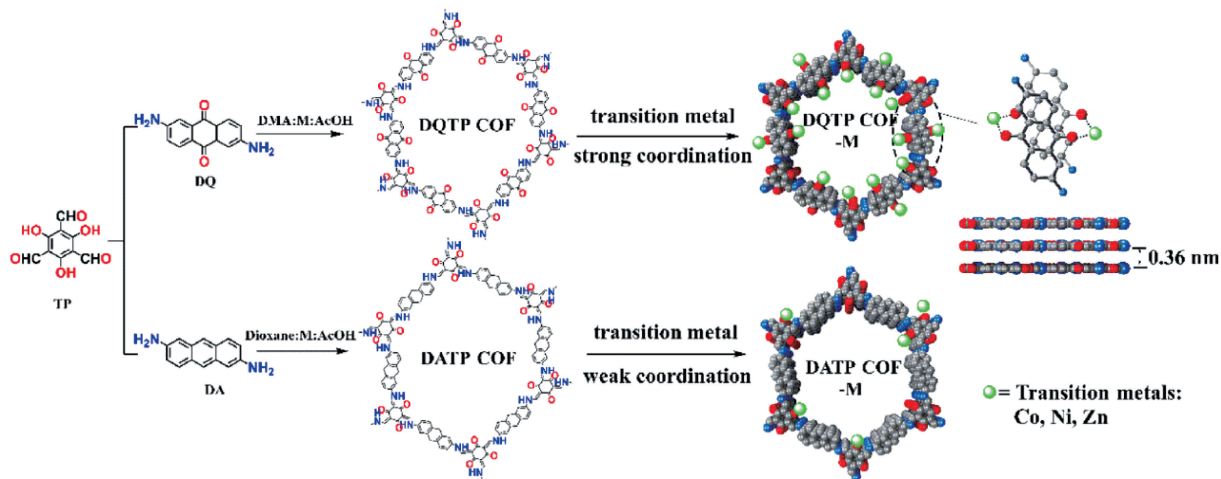


图 4 DQTP COF 和 DATP COF 的合成与金属配位过程及结构<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Synthesis and metal coordination process of DQTP COF and DATP COF and its structure<sup>[22]</sup>

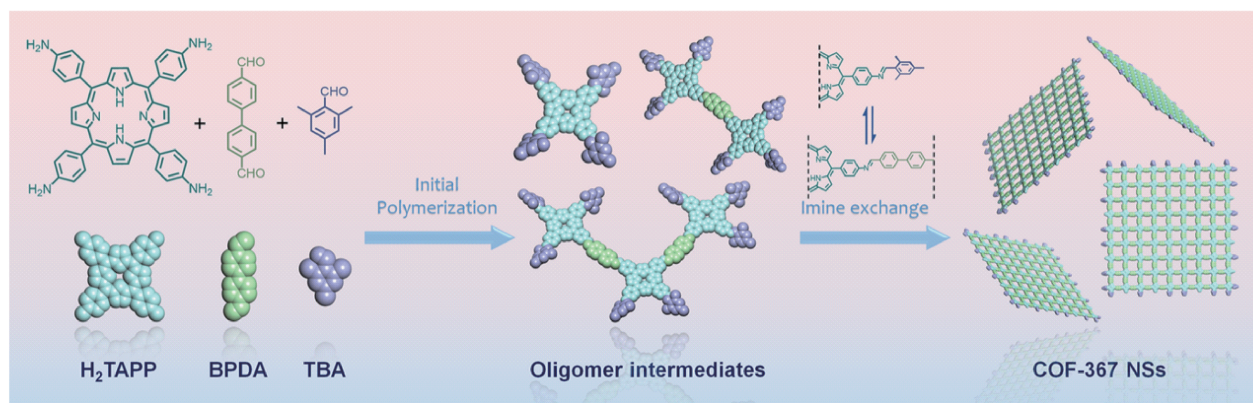


图5 COF-367NSs的合成与结构<sup>[9]</sup>

Fig. 5 Synthesis and structure of the COF-367 NSs<sup>[9]</sup>

转移到 Ni 位点以产生 CO (图 6)。其中, Ni-TpBpy 表现出良好的活性, 在 5 h 反应中得到的 CO 产出速率为  $4057 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 且 CO 选择性为 96%, 避免了

产氢的副反应。更重要的是, 当  $\text{CO}_2$  分压降低到 0.1 atm 时, 使用此 COFs 进行光催化对 CO 产物的选择性仍为 76%。理论计算和实验结果表明, 单镍催化位点与 TpBpy 的协同效应使这种 COFs 具有了良好的催化活性和选择性。其中 TpBpy 不仅吸附  $\text{CO}_2$  分子、提供 Ni 催化位点, 而且可以促进  $\text{CO}_2$  的活化同时抑制竞争性产氢。

如前文所述, 研究人员已经发展了众多 COFs 通过整合配位锚定单金属位点以提高光催化  $\text{CO}_2$  还原性能, 但往往其使用的联吡啶基单元的结合能力不足以稳定活性金属中心。在光催化  $\text{CO}_2$  还原过程中, 即使存在过量的联吡啶单元, 也可以观察到不可避免的金属浸出现象。卟啉单元由于其对金属离子的强整合配合能力, 是一种理想的联吡啶基单元替代品。

2020 年, Wang 课题组<sup>[25]</sup> 提出了将卟啉-四苯乙炔基 COF (MP-TPE-COF, 其中  $M = \text{H}_2$ , Co 和 Ni; TPE = 4, 4', 4'', 4'''-(ethane-1, 1, 2, 2-tetrayl) tetrabenzaldehyde) 用于光催化  $\text{CO}_2$  还原 (图 7)。利用金属卟啉单元在  $\text{CO}_2$  的选择性吸附、活化和转化以及载流子的分离和电子转移中的高性能, CoP-TPE-COF 在可见光照射下实现了  $2414 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  的 CO 生成速率, 对  $\text{H}_2$  的选择性为 61%, 而 NiP-TPE-COF 的 CO 生成速率为  $525 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 选择性为 93%。这项作为光催化  $\text{CO}_2$  还原的机理提供了分子水平的见解, 并能够扩展应用至各种 COFs 基催化材料的太阳能转换和其他应用之中。

目前, 大多 COFs 仍需依靠光敏剂和牺牲剂来实现其高效光催化效率, 这极大程度上降低了 COFs 作为光催化剂的经济价值。为解决以上问题, 对于不依赖光敏剂与牺牲剂 COFs 光催化剂的探索研究

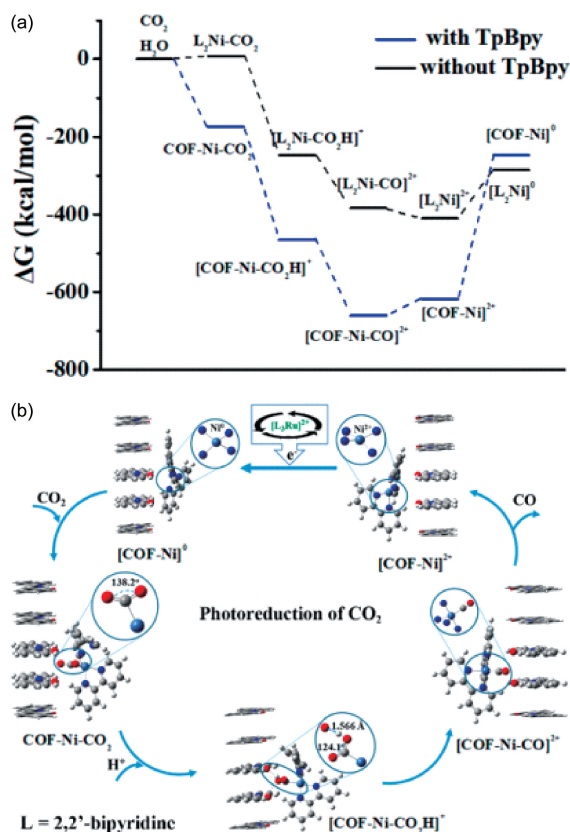


图6 (a)  $\text{CO}_2$  还原过程的 DFT 理论计算及其相对吉布斯自由能; (b)  $\text{CO}_2$  分子在 Ni-TpBpy 上转化为 CO 的反应机理<sup>[24]</sup>

Fig. 6 (a) DFT-calculated and related Gibbs free energy profiles for the  $\text{CO}_2$  reduction reaction. (b) Reaction mechanism for the photoconversion of  $\text{CO}_2$  into CO on Ni-TpBpy<sup>[24]</sup>



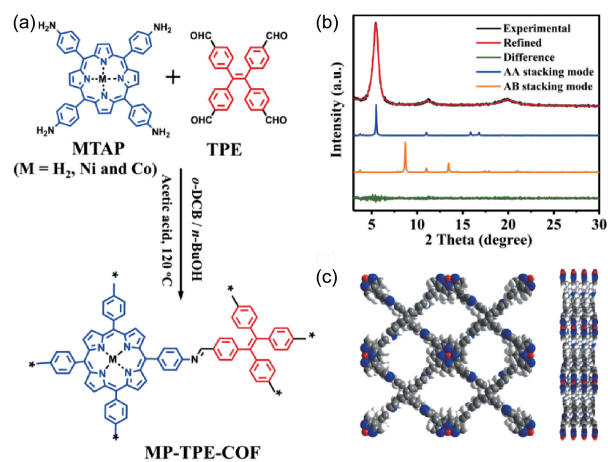


图 7 (a) MP-TPE-COF 的合成示意图; (b) NiP-TPE-COF 的 PXRD 图谱; (c) NiP-TPE-COF 的 AA 堆积模式的顶部和侧视图<sup>[25]</sup>

Fig. 7 (a) Schematic depiction for the synthesis of MP-TPE-COF; (b) PXRD patterns of NiP-TPE-COF; (c) top and side views for AA-stacking mode of NiP-TPE-COF (color online)<sup>[25]</sup>

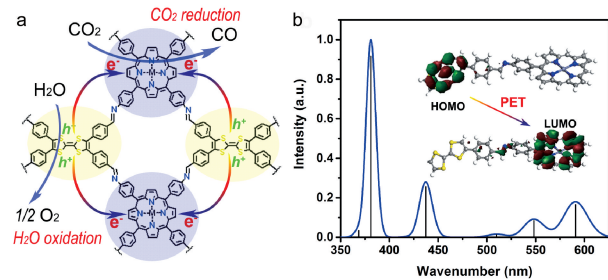


图 8 (a) TTCOF-MCO<sub>2</sub>RR 与水氧化的机理示意图; (b) TTCOF-Zn 的紫外/visDRS 理论模拟和光激发下 PET 路径<sup>[26]</sup>

Fig. 8 (a) Schematic representation of the mechanism of TTCOF-MCO<sub>2</sub>RR with water oxidation; (b) UV-vis DRS theoretical simulations of TTCOF-Zn and PET paths under light excitation<sup>[26]</sup>

也逐步发展起来。2019 年, Lan 课题组<sup>[26]</sup>合成了一系列可在没有额外的光敏剂、牺牲剂和贵金属助催化剂的情况下实现高效光催化 CO<sub>2</sub> 还原的晶态卟啉四硫富瓦烯 COF 材料(图 8)。该 COFs 使有效的光生电子通过共价键从四硫富瓦烯转移到卟啉中, 使电子和空穴分离, 从而进行 CO<sub>2</sub> 的还原和水的氧化。此外, 通过调整 TTCOFs 的能带结构, 结果发现 TTCOF-Zn 进行光催化 CO<sub>2</sub> 还原获得的最大 CO 产量为 12.33 μmol, 选择性约为 100%, 同时水作为牺牲剂被氧化为氧气。该项工作为设计高效的人工晶态光催化剂提供了新的思路。

为实现更高效的水中 CO<sub>2</sub> 还原反应, 2020 年 Lan 课题组<sup>[27]</sup>提出了一种将 COFs 与半导体共价连接, 从而创建稳定的有机-无机 Z-scheme 异质结用于人工光合作用的策略(图 9)。基于此策略, 该课题组合成了一系列 COF-半导体 Z-scheme 光催化剂。此类催化剂将水氧化活性半导体 (TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 与 CO<sub>2</sub> 还原 COFs (COF-316/318) 相结合, 展现出较高的 CO<sub>2</sub>-CO 转换效率(在不添加光敏剂和牺牲剂的情况下达到了 69.67 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)。这个工作首次实现了共价键合 COF/无机-半导体组装为 Z-scheme 应用于人工光合作用。

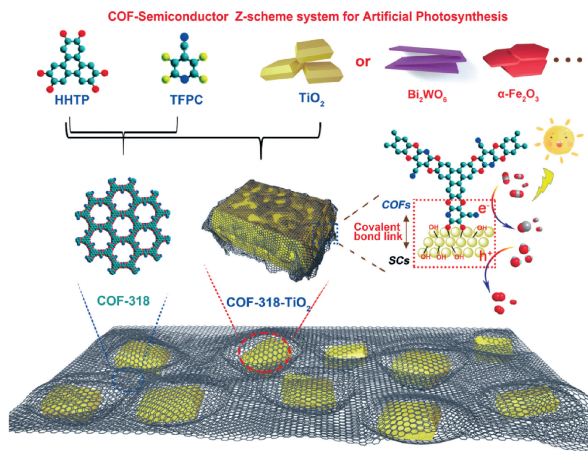


图 9 无机半导体-晶态 COFs Z-Scheme 用于人工光合成<sup>[27]</sup>  
Fig. 9 Schematic representation of the inorganic semiconductor-crystalline COFs Z-Scheme materials for artificial photosynthesis<sup>[27]</sup>

进一步, Lan 课题组<sup>[28]</sup>在 2021 年首次提出了一种将多金属氧酸盐(POM)负载在缺位 COFs 纳米孔中的方法并探索其在人工光合成中的应用(图 10)。

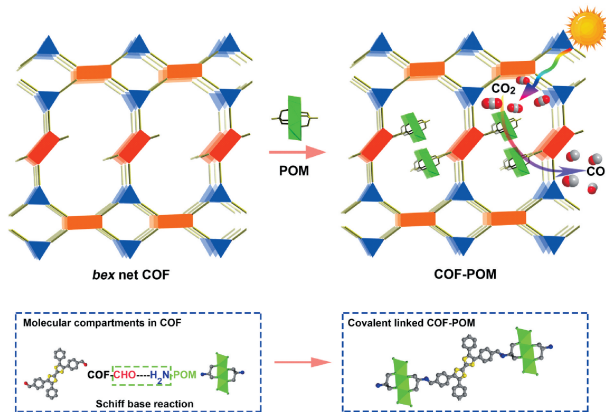


图 10 COF-POM 材料结构结构及在 CO<sub>2</sub> 还原上的应用<sup>[28]</sup>  
Fig. 10 Structure of COF-POM material and its application in CO<sub>2</sub> reduction<sup>[28]</sup>



其中 TCOF-POM 表现出最高的 CO 产率 ( $37.25 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。机理研究表明在 POM 和 COF 上可以分别发生  $\text{CO}_2$  还原和  $\text{H}_2\text{O}$  氧化反应,显示出 COF-POMs 功能材料在光催化领域的应用前景。

改变 COFs 的形貌结构亦可显著影响其催化性能,如超薄 COFs 纳米片结构有利于催化反应。2020 年,Cooper 课题组<sup>[29]</sup>通过嵌入单个钴位点合成了一系列 CONs(共价有机框架纳米片材料),并将其用于催化  $\text{CO}_2$  还原反应(图 11)。其中,一种部分氟化且载钴的 CON 在 6 h 以上的可见光照射下( $\text{TON}=28.1$ ),产生了  $10.1 \mu\text{mol}$  的 CO,且选择性达到了 76%。在铈光敏剂存在与 420 nm 光的照射下,它的外部量子效率(EQE)达到 6.6%。在这种情况下,COFs 材料本身似乎并不是作为一种光催化剂,而是作为一种半导体载体,将光敏剂中产生的载流子转移到钴中心,而钴中心是活性位点。该项研究发现,超薄 CONs 在多数情况下性能均优于对应的块体材料,表明这是一种提高 COFs 材料光催化活性的一般策略。

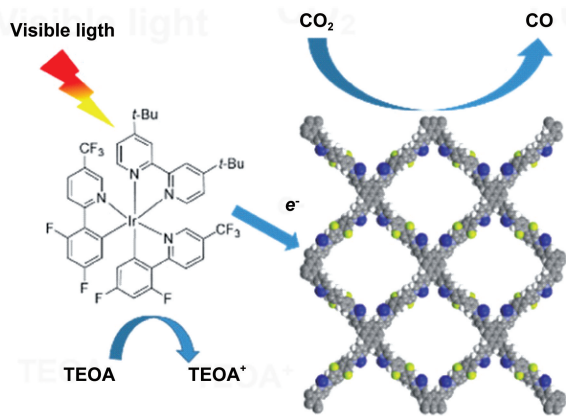


图 11 Co-Py-CON 的结构及光催化  $\text{CO}_2$  还原<sup>[29]</sup>

Fig. 11 Structure of Co-Py-CON material and its application in  $\text{CO}_2$  reduction<sup>[29]</sup>

在对 COFs 光催化  $\text{CO}_2$  还原领域的研究中,研究者发现不仅是活性位点的数量与光吸收能力等对 COFs 材料的光催化性能有所影响,其结晶度和孔隙率的影响也是不可忽视的。2020 年,Cooper 课题组<sup>[30]</sup>将一种分子催化剂,即一种铼的复合物  $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$  与 COF 结合在一起,获得了一种具有强可见光吸收能力、高  $\text{CO}_2$  结合亲和力的异相催化剂。该 COF 可在可见光照射下催化  $\text{CO}_2$  还原为 CO,其 CO 的产出速率可达到  $1040 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,同时选择性达到了 81%;而在加入了光敏剂的情形

下,其 CO 传出速率可达到  $1400 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,选择性为 86%。该项研究表明了 COFs 的结晶度有利于其在二氧化碳还原过程中的光催化性能。结晶度和孔隙率在这些材料中似乎很重要,因为非晶态、低孔隙率类似物显示几乎没有光催化活性。

为增加 COFs 的活性位点,各种金属离子被用于修饰 COFs 以提高其光催化性能,而对于此类方法的原理与进一步发展仍待发掘。最新研究表明,不仅是金属种类,金属离子自旋态也对其性能有所影响。2020 年,Jiang 课题组<sup>[31]</sup>在 COF-367-Co 的卟啉中心中加入 Co 元素,其框架中的  $\text{Co}(\text{II})$  中心在空气中被可控地氧化为  $\text{Co}(\text{III})$ ,而不影响整体结构(图 12),因此得以探究 Co 元素的自旋态的转变对 COF 光催化二氧化碳还原性能的影响(其自旋态通过氧化态控制)。在报道中,与 COF-367-Co(II) ( $\text{Co}(\text{II}), S=1/2$ ) 相比,COF-367-Co(III) ( $\text{Co}(\text{III}), S=0$ ) 在光催化中对  $\text{CO}_2$  还原为甲酸这一过程的活性和选择性显著提高,对  $\text{CO}_2$  还原为 CO 和甲烷的选择性明显较低。运用 DFT 计算,该课题组进一步解释了两种 COFs 的光催化活性和选择性的明显不同的原因。所有的光电化学性质表明,COF-367-Co(III) 比 COF-367-Co(II) 具有更高的电荷分离效率,这也解释了前者活性提高的原因。实验结果表明,COFs 中的金属自旋态在光催化过程中起着至关

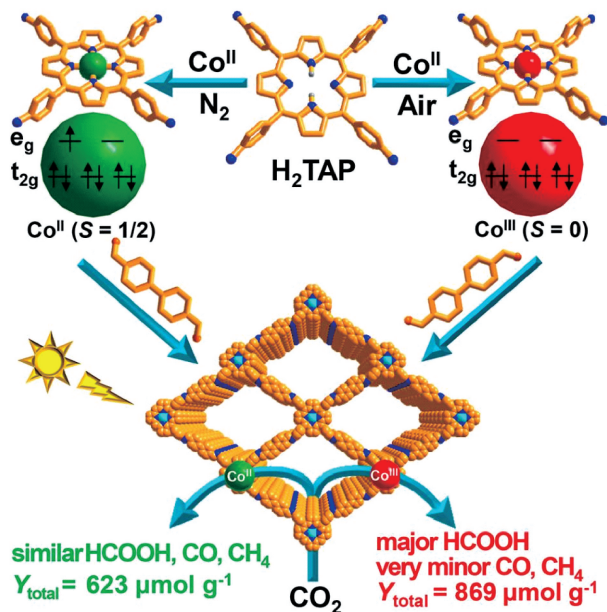


图 12 含具有不同自旋态 Co 的 COF-367-Co 的合成与光催化应用<sup>[31]</sup>

Fig. 12 Synthesis and photocatalytic applications of COF-367-Co with different spin states of Co<sup>[31]</sup>

重要的作用。值得注意的是,这是第一篇关于通过自旋态操纵来调节光催化性能的报道。

在 COFs 光催化领域的发展过程中,一些研究者也开拓了新的提升 COFs 光催化性能的思路,即致力于改良 COFs 中的电子-空穴对,并同时提高其电子迁移速率。2020 年,Kong 课题组<sup>[32]</sup>利用咔唑-三嗪基 D-A 单体的席夫碱反应,构建了一种新型的具有合适的能带结构、较强的可见光捕获能力和丰富的氮位点的供体-受体(D-A)COF,即 CT-COF(图 13)。在此结构中,咔唑基团富含电子,具有良好的

空穴传输能力,而三嗪基部分具有较大的电子亲和性,因此整体 COFs 具有较高的电子迁移率。CT-COF 作为一种无金属光催化剂,在可见光照射与无助催化剂的情况下,其以气态水为电子供体可以将 CO<sub>2</sub> 还原为 CO。在相同的条件下,该材料的 CO 的产出速率( $102.7\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 68.5 倍。原位傅里叶变换(FT)红外分析表明 CT-COF 可以吸附并激活二氧化碳和水分子,而\*COOH 物种可能是一个关键的中间体。DFT 计算表明,三嗪环中的氮原子可能是光催化活性位点。

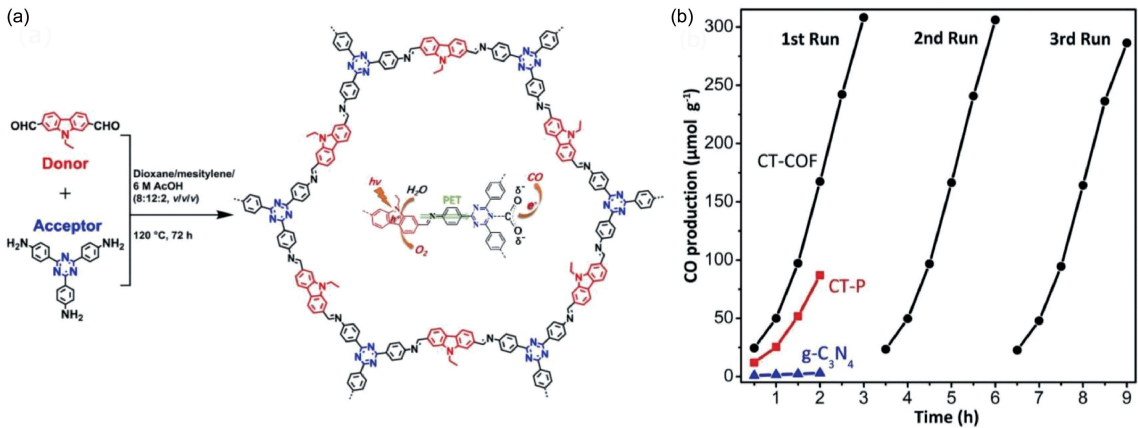


图 13 (a)CT-COF 的合成示意图;(b)CT-COF 光催化 CO<sub>2</sub> 还原过程 CO 产量随时间变化示意图<sup>[32]</sup>

Fig. 13 (a) Schematic representation of the synthesis of CT-COF; (b) Time courses of photocatalytic activity for CO production<sup>[32]</sup>

催化剂的纳米形貌对光催化性能的影响也被深入研究。2021 年,Lan 课题组<sup>[33]</sup>报道了一种 MOF 牺牲原位酸刻蚀(MSISAE)策略,通过调节 MOF 核的分解速率,可以连续合成基于 COFs 的核壳、蛋黄壳和空心球纳米复合材料(图 14)。其中,蛋黄壳和空心球的设计形态赋予了 COF 材料更多暴露的活性位点、更快的电子迁移速率、更强的光能利用率等优势。在所合成材料中,NH<sub>2</sub>-MIL-125/TiO<sub>2</sub>@COF-366-Ni-OH-HAc(蛋黄壳)材料在气固模式下具有较高的光催化 CO<sub>2</sub>-CO 转化效率。该项研究开发的 MSISAE 策略实现了基于 COFs 的多组分杂化复合材料的精确形貌设计和控制,为开发具有强大超结构的多功能催化反应铺平了新的道路。

在已成功引入各种单金属离子的基础上,双金属纳米团簇在 COFs 中的应用也取得了成功。2021 年,Lu 课题组<sup>[34]</sup>首次将光敏化 N<sub>3</sub>-COF 限域效应负载超细双金属 PdIn NCs,得到了一系列 Pd<sub>x</sub>In<sub>y</sub>@N<sub>3</sub>-COF 复合材料(图 15)。测试结果表明,PdIn@N<sub>3</sub>-COF 可同时用于光催化 CO<sub>2</sub> 还原与水的氧化,并且

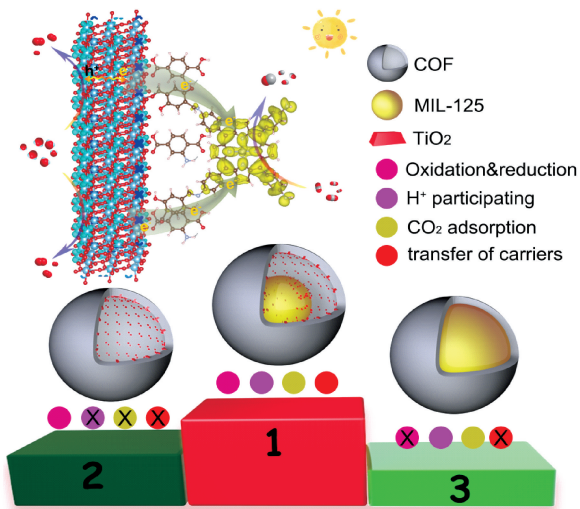


图 14 不同形貌的 MOF@COF 异质结催化剂用于 CO<sub>2</sub> 光还原<sup>[33]</sup>

Fig. 14 Photocatalytic application of the MOF @ COF heterojunction catalysts with different morphologies<sup>[33]</sup>

拥有良好的醇生产性能,在 24 h 内总收率为  $798\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (甲醇 74%,乙醇 26%),比单独的 N<sub>3</sub>-

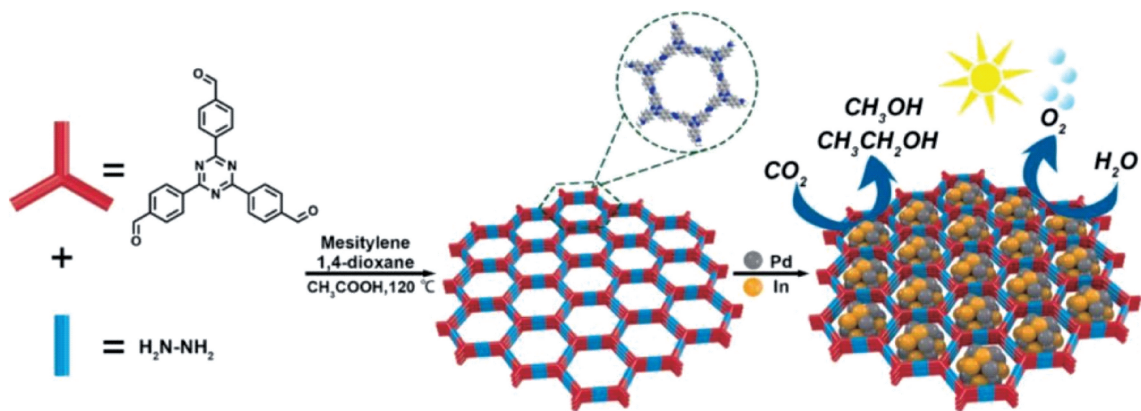


图 15 PdIn@N<sub>3</sub>-COF 的合成及光催化应用示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 15 Schematic diagram of the synthesis and photocatalytic application of PdIn@N<sub>3</sub>-COF<sup>[34]</sup>

COF 高 9.7 倍。其优异的性能与 Pd<sub>x</sub>In<sub>y</sub>@N<sub>3</sub>-COF 的双金属协同作用有关。这也是目前第一例光催化 CO<sub>2</sub> 还原与水的氧化产出乙醇的 COF 基光催化剂。

## 5 结论与展望

综上所述,本文系统地总结了近年来新型 COFs 及其复合材料的设计合成及其在光催化 CO<sub>2</sub> 还原领域中的最新研究进展,包括利用 COFs 的结构特征引入不同金属离子提供活性位点、增加光敏性官能团提高其对可见光利用率等方法来实现高效 CO<sub>2</sub> 光还原,并进一步将水氧化与 CO<sub>2</sub> 还原偶联实现了人工光合成。基于以上工作的总结期望推动本领域进一步快速发展。展望未来的研究方向,COFs 作为一类新型的由共价键连接的具有高孔隙率、大表面积、低密度等特点的可设计性的晶态多孔材料,在光催化 CO<sub>2</sub> 还原领域仍具有巨大的潜能。但目前而言,这一潜力尚未得到完全的实现,大多 COFs 催化的高性能依赖于光敏剂和牺牲剂,而部分实现以 COFs 本身作为光敏剂与催化剂的往往只表现出低催化效率。其中,进一步探索引入合适的光敏性官能团以提升其光吸收能力,嵌入金属离子甚至是设计基于 COFs 的双金属催化剂以提高其内部电子迁移速率,探索新的合成方法以得到新型催化剂结构,建立理论模型深入探究其催化原理等手段均为 COFs 设计并制备更高效的光催化 CO<sub>2</sub> 还原 COFs 基催化剂提供了思路并开拓了其前景。第二,利用 COFs 实现催化 CO<sub>2</sub> 还原为高附加值产物如 C<sub>2+</sub>(乙烯,乙烷、丙烯、丙烷、乙醇、乙酸等)产物是下一步发展的方向。总而言之,COFs 在光催化 CO<sub>2</sub> 光还原领域的应用研究还处于基础研究阶段,其如何进一步实现实际应用仍有待更加深入的探索。

## 参考文献

- [1] Guo K, Zhu X L, Peng L L, Fu Y H, Ma R, Lu X Q, Zhang F M, Zhu W D, Fan M H. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405: 127011.
- [2] Waller P J, Gándara F, Yaghi O M. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48(12): 3053.
- [3] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, Coate A P, Taylor R E, O'Keeffe M, Yaghi O M. *Science*, **2007**, 316(5822): 268.
- [4] Meng Y, Luo Y, Shi J L, Ding H M, Lang X J, Chen W, Zheng A M, Sun J L, Wang C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(9): 3624.
- [5] Lu M, Doctoral Dissertation of Nanjing Normal University, **2021**. (路猛. 南京师范大学博士论文, **2021**.)
- [6] Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, Oisaki K, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(30): 11478.
- [7] Chen R F, Shi J L, Ma Y, Lin G Q, Lang X J, Wang C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(19): 6430.
- [8] Chen X Y, Geng K Y, Liu R Y, Tan K T, Gong Y F, Li Z P, Tao S S, Jiang Q H, Jiang D L. *Angew. Chem.*, **2020**, 132(13): 5086.
- [9] Liu W B, Li X K, Wang C M, Pan H H, Liu W P, Wang K, Zeng Q D, Wang R M, Jiang J Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(43): 17431.
- [10] Stegbauer L, Schwinghammer K, Lotsch B V. *Chem. Sci.*, **2014**, 5(7): 2789.
- [11] Liu Y T, Wu H, Wu S Q, Song S Q, Guo Z Y, Ren Y X, Zhao R, Yang L X, Wu Y Z, Jiang Z Y. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 618: 118693.
- [12] Zeng Y F, Zou R Q, Zhao Y L. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(15): 2855.
- [13] Lin S, Diercks C S, Zhang Y B, Kornienko N, Nichols E M, Zhao Y B, Paris A R, Kim D, Yang P D, Yaghi O M, Chang C J. *Science*, **2015**, 349(6253): 1208.
- [14] Diercks C S, Lin S, Kornienko N, Kapustin E A, Nichols E M, Zhu C H, Zhao Y B, Chang C J, Yaghi O M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(3): 1116.



[15] Zhang H W, Zhu Q Q, Yuan R R, He H M. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2021**, 329: 129144.

[16] Wang Y J, Yue X L, Wu T, Huai Y J, Cheng Q L, Zhang M Y. *Energy Environmental Protection*, **2022**, 36(2): 52. (王玉杰, 岳喜龙, 吴彤, 怀燕瑾, 程庆霖, 张曼莹. 能源环境保护, **2022**, 36(2): 52. ).

[17] Ge L, Qiao C Y, Tang Y K, Zhang X K, Jiang X Q. *Nano Lett.*, **2021**, 21(7): 3218.

[18] Peng Y W, Zhao M T, Chen B, Zhang Z C, Huang Y, Dai F N, Lai Z C, Cui X Y, Tan C L, Zhang H. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(3): 1705454.

[19] Zhou Y S, Wang Z T, Huang L, Zaman S, Lei K, Yue T, Li Z A, You B, Xia B Y. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(8): 2003159.

[20] Lu M, Zhang M, Liu J, Chen Y F, Liao J P, Yang M Y, Cai Y P, Li S L, Lan Y Q. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **2022**, 61(15): e202200003.

[21] Yang S Z, Hu W H, Zhang X, He P L, Pattengale B, Liu C M, Cendejas M, Hermans I, Zhang X Y, Zhang J, Huang J E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(44): 14614.

[22] Lu M, Li Q, Liu J, Zhang F M, Zhang L, Wang J L, Kang Z H, Lan Y Q. *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, 254: 624.

[23] Bi J H, Xu B, Sun L, Huang H M, Fang S Q, Li L Y, Wu L. *ChemPlusChem*, **2019**, 84(8): 1149.

[24] Zhong W F, Sa R J, Li L Y, He Y J, Li L Y, Bi J H, Zhuang Z Y, Yu Y, Zou Z G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(18): 7615.

[25] Lv H W, Sa R J, Li P Y, Yuan D Q, Wang X C, Wang R H. *Sci. China Chem.*, **2020**, 63(9): 1289.

[26] Lu M, Liu J, Li Q, Zhang M, Liu M, Wang J L, Yuan D Q, Lan Y Q. *Angew. Chem.*, **2019**, 131(36): 12522.

[27] Zhang M, Lu M, Lang Z L, Liu J, Liu M, Chang J N, Li L Y, Shang L J, Wang M, Li S L, Lan Y Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(16): 6500.

[28] Lu M, Zhang M, Liu J, Yu T Y, Chang J N, Shang L J, Li S L, Lan Y Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(4): 1861.

[29] Wang X Y, Fu Z W, Zheng L R, Zhao C X, Wang X, Chong S Y, McBride F, Raval R, Bilton M, Liu L J, Wu X F, Chen L J, Sprick R S, Cooper A I. *Chem. Mater.*, **2020**, 32(21): 9107.

[30] Fu Z W, Wang X Y, Gardner A M, Wang X, Chong S Y, Neri G, Cowan A J, Liu L J, Li X B, Vogel A, Clowes R, Bilton M, Chen L J, Sprick R S, Cooper A I. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(2): 543.

[31] Gong Y N, Zhong W H, Li Y, Qiu Y Z, Zheng L R, Jiang J, Jiang H L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(39): 16723.

[32] Lei K, Wang D, Ye L Q, Kou M P, Deng Y, Ma Z Y, Wang L, Kong Y. *ChemSusChem*, **2020**, 13(7): 1725.

[33] Zhang M, Chang J N, Chen Y F, Lu M, Yu T Y, Jiang C, Li S L, Cai Y P, Lan Y Q. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(48): 2105002.

[34] Huang Y M, Du P Y, Shi W X, Wang Y, Yao S, Zhang Z M, Lu T B, Lu X Q. *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, 288: 120001.